

(C) WPI / Thomson

AN - 1999-045742 [04]
AP - WO1998JP02520 19980605; AU19980075518 19980605; JP19990502079 19980605;
[Based on WO9855529 A 000000000]
CPY - NIRA
DC - A23 A96 J01 J04
- P31
DS - AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
DW - 199904; 200104
IC - C08G63/183; A61B5/14; C08G63/78
IN - DOI O; YOSHIMURA M
LNKA- 1999-014494; 1999-033315
MC - A05-E03 A05-E04E A09-A09 A12-V03B J04-B
PA - (NIRA) UNITIKA LTD
PN - WO9855529 A1 19981210 DW199904
AU7551898 A 19981221 DW199919
JP11502079T T 20001219 DW200104
PR - JP19970148352 19970606
XIC - C08G-063/183; A61B-005/14; C08G-063/78
AB - A polyester comprises 99 ~ 50 mol% of ethylene terephthalate units and
1 ~ 50 mol% of ethylene isophthalate units and has an acid value of 40
eq/t or lower, a needle penetration at 60 [deg]C of 50 μ m or smaller
as measured with a Vicat softening pt meter under the conditions such
that the sample thickness was 1 mm, the load was 1 kg/mm², the heating
rate was 0.83 [deg]C/min and the oxygen permeability constant was 2.8
ml.mm/m².24 hr.atm or lower.
Also claimed is process for producing the polyester comprising mould-
blending polyethylene terephthalate having an acid value of 30 eq/t or
less and ethylene terephthalate/ethyleneisophthalate copolymer having
an acid value of 40 eq/t.
- USE :
The polyester is used for gas barrier containers, and is especially
suitable for use as the body of a blood-sampling tube.
- ADVANTAGE :
Has good transparency, appearance, impact-resistance and
heat-resistance.
DN - AU JP US
INW - DOI O; YOSHIMURA M
IW - POLYESTER GAS BARRIER CONTAINER BLOOD SAMPLE TUBE COMPRISE ETHYLENE
TEREPHTHALATE UNIT ISOPHTHALATE
IWW - POLYESTER GAS BARRIER CONTAINER BLOOD SAMPLE TUBE COMPRISE ETHYLENE
TEREPHTHALATE UNIT ISOPHTHALATE
NC - 21
NPN - 3
OPD - 1997-06-06
PAW - (NIRA) UNITIKA LTD
PD - 1998-12-10
TI - Polyester for gas barrier container, especially blood sampling tube -
comprising ethylene terephthalate units and ethylene isophthalate units
A01 - [001] 018; P0839 F41 D01 D63; S9999 S1661
- [002] 018; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63
D90 E21 E00; S9999 S1661

- [003] 018; D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D63 D90 F41 E20 E00 E21; P1978
P0839 D01 D50 D63 F41; H0293; H0033 H0011; S9999 S1661
- [004] 018; ND01; B9999 B4864 B4853 B4740; Q9999 Q6780; Q9999 Q8731
Q8719; Q9999 Q8399 Q8366; Q9999 Q8026 Q7987; B9999 B4397 B4240; B9999
B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B4682 B4568; B9999 B4751 B4740; B9999
B4091 B3838 B3747



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 63/183, 63/78, A61B 5/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/55529</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月10日(10.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02520</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月5日(05.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/148352 1997年6月6日(06.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD)[JP/JP] 〒660-0824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 吉村政彦(YOSHIMURA, Masahiko)[JP/JP] 土井 治(DOI, Osamu)[JP/JP] 〒611-0021 京都府宇治市樋ノ尻31番地の3 ユニチカ株式会社 宇治プラスチック工場内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 森本義弘(MORIMOTO, Yoshihiro) 〒550-0005 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号 西本町全日空ビル4階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYESTER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND GAS-BARRIER CONTAINER MADE BY USING THE POLYESTER</p> <p>(54)発明の名称 ポリエステル、その製造方法、このポリエステルを用いてなるガスバリアー性容器</p> <p>(57) Abstract A polyester which is excellent in transparency, appearance, impact resistance, and heat resistance and is moldable into a gas-barrier container especially suitable for use as the body of a blood-sampling tube The polyester is made up of 99 to 50 mol % ethylene terephthalate units and 1 to 50 mol % ethylene isophthalate units, and has an acid value of 40 eq/t or lower, a needle penetration at 60 °C of 50 μm or smaller as measured with a Vicat softening point meter under the conditions of a sample thickness of 1 mm, a load of 1 kg/mm², and a heating rate of 0.83 °C/min, and an oxygen permeability constant of 2.8 ml.mm/m².24-hr.atm or lower.</p>		

(57)要約

透明性、外観性、耐衝撃性および耐熱性に優れた、特に採血管本体として好適に使用できるガスバリアー性容器とすることができるポリエステルである。このポリエステルは、エチレンテレフタレート単位 99～50 モル%と、エチレンイソフタレート単位 1～50 モル%とからなり、酸価が 40 eq/t 以下であり、V I C A T 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm²、昇温速度 0.83 °C/min の条件で昇温したときの、60 °C における荷重をかけた針の侵入変位が 50 μm 以下であり、酸素透過係数が 2.8 ml·mm/m²·24 hrs·atm 以下である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CJ	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

- 1 -

明 細 書

ポリエステル、その製造方法、このポリエステルを用いてなるガス
バリアー性容器

5 技術分野

本発明は、透明性、外観性、耐衝撃性および耐熱性に優れたガス
バリアー性容器とすることができるポリエステル、その製造方法、
および、このポリエステルを用いてなるガスバリアー性容器に関す
る。特に、本発明は、採血管本体として好適に使用できるガスバリ

10 ヤー性容器に関する。

背景技術

血液の採取に使用される採血管本体には、必要量の血液を採取す
るのに必要な減圧状態を維持するためのガスバリアー性、又は、採
15 取した血液の変質や変色を防ぐために酸素や空気を遮断するガスバ
リアー性、中でも特に酸素遮断性が要求される。また、内容物が見
えるための透明性が要求される。そのため公知の採血管本体では、
ガスバリアー性や透明性に優れたガラス製のものが一般的に用いら
れている。しかし、ガラス製の採血管本体は、採血時や運搬時に破
20 損しやすく、しかも重いという問題がある。このため、軽くて丈夫
な採血管本体が求められている。

このような問題を解決するために、軽くて丈夫なプラスチック製
容器が提案されている。例えば、ポリエチレンテレフタレート（以
下「PET」と称す。）を材料とするものや、ポリエチレンイソフ
25 タレート（以下「PEI」と称す。）を材料とするもの等が提案さ

- 2 -

れている。しかしながら、P E Tからなるプラスチック製容器は、透明性や成形性には優れているものの、酸素透過性が高くガスバリアー性に劣る。このため、たとえば採血管本体として使用した場合に、必要量の血液が採取できなかつたり、採取した血液の変色や変質が起こりやすかつたりする。一方、P E Iからなるプラスチック製容器は、ガスバリアー性には優れているものの、P E Iが非晶性樹脂であるため、通常はガラス転移温度よりも低い50℃位の低温で1～2週間かけてP E Iペレットの乾燥が行われている。このために時間がかかり生産性が低い。さらに、P E IはP E Tに較べて耐衝撃性が著しく低い。このため採血管本体への適用は好ましくない。

特開昭60-134840号公報や特開昭61-43655号公報や特開昭62-22851号公報には、P E TとP E I系重合体とのブレンド物を用いたポリエステル容器が提案されている。また特公平6-20901号公報には、高粘度のP E Tと低粘度のP E I系重合体とのブレンド物を用いて、ブロー延伸によりボトルを製造する方法が提案されている。しかし、これらの公報に記載されたものは、いずれも所要のガスバリアー性は達成しているものの、耐熱性について対策が施されたものではない。したがって、真空に減圧された採血管本体を構成した場合には、耐熱性が低く、50℃位の温度下での輸送中に変形しやすい。

特開昭59-64658号公報には、非晶性のP E Iと高結晶性のP E T又はその共重合体とを溶融ブレンドしたポリエステルが提案されている。しかしながら、このポリエステルは、非晶性で吸湿しやすいP E Iを溶融ブレンドの必須成分として用いているため、

上記の生産性の問題を解決できない。しかも、熔融ブレンドされたポリエステルは酸価が制御されたものではなく、したがって、同様に真空中に減圧された採血管本体を構成した場合には耐熱性が低く、50℃位の温度下での輸送中に変形しやすい。

- 5 特開平3-237969号公報には、エチレンテレフタレート単位を90～98モル%含有するPET系共重合体を用いた真空採血管本体が提案されている。しかし、このPET系共重合体を製造するに際し、ガスバリア性を向上させる目的でエチレンイソフタレート単位を10モル%よりも多く導入させた場合には、イソフタル
- 10 酸モノアミドを共重合成分として用いていることが原因となって、PET系共重合体のガラス転移温度が下がる。その結果、乾燥時にポリマーが互いに融着したり、乾燥器の面にポリマーが付着したりするために、生産性が悪い。また、このPET系共重合体を成形して得られる採血管本体も、熱変形しやすかつ透明性に劣る。この
- 15 ため、この特開平3-237969号公報に記載の方法では、十分なガスバリア性を得られるだけのエチレンイソフタレート単位を導入できない。

- 特公平5-67282号公報には、結晶性のPETと、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシベンゼン)成分もしくは1,4-ビス(ヒドロキシエトキシベンゼン)成分を5～90モル%導入した
- 20 特殊な化学構造を有するPEI系共重合体とのブレンド物にて形成された採血管本体が提案されている。しかし、このブレンド物にて形成された採血管本体は、特殊なジオール成分を用いているためコストが高い。

- 25 本発明は、透明性、外観性、耐衝撃性および耐熱性に優れたガス

バリアー性容器とすることができるポリエステル、その製造方法、および特に採血管本体として好適に使用できる前記ポリエステルからなるガスバリアー性容器を提供することを技術的課題とする。

5 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討をした結果、本発明をなすに至ったものである。

- 本発明のポリエステルは、エチレンテレフタレート単位 99 ~ 50 モル % と、エチレンイソフタレート単位 1 ~ 50 モル % とからなり、酸価が 40 eq/t 以下であり、V I C A T 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm^2 、昇温速度 0.83°C/min の条件で昇温したときの、 60°C における荷重をかけた針の侵入変位が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、酸素透過係数が $2.8 \text{ ml} \cdot \text{mm/mm}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする。
- 15 本発明のポリエステルによれば、エチレンイソフタレート単位を 1 ~ 50 モル % の範囲で含有することで、このポリエステルにて製造される容器にガスバリアー性が付与される。エチレンイソフタレート単位のみでは容器の製造の際の成形性および容器の耐衝撃性に乏しいポリエステルとなるが、エチレンテレフタレート単位を 99 ~ 50 モル % の範囲で含有することで、成形性や耐衝撃性が改善されしかも透明性にも優れたポリエステルとなる。酸価が 40 eq/t 以下であることで、耐熱性に優れたポリエステルとなる。V I C A T 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm^2 、昇温速度 0.83°C/min の条件で昇温したときの、 60°C における荷重をかけた針の侵入変位が $50 \mu\text{m}$ 以下であること

によっても、耐熱性に優れたポリエステルとなる。エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とを、酸素透過係数が $2.8 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下となるように結合させることで、採血管本体として好適に使用できるガスバリアー

5 性に優れたポリエステルとすることができる。

ガスバリアー性をさらに良好にさせるためには、エチレンテレフタレート単位 92～50 モル%と、エチレンイソフタレート単位 8～50 モル%とを、酸素透過係数が $2.3 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下となるように結合させることがより好ましい。

10 このように耐熱性およびガスバリアー性に優れたポリエステルを製造するには、酸価が $30 \text{ eq} / \text{t}$ 以下の高結晶性のポリエチレンテレフタレートと、酸価が $40 \text{ eq} / \text{t}$ 以下のエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体とを成形ブレンド（ドライブレンド）することが好ましい。この成形ブレンド法により、酸価
15 が $40 \text{ eq} / \text{t}$ 以下の耐熱性およびガスバリアー性に優れたポリエステルが得られる。このポリエステルは、耐衝撃性にも優れる。しかも、ポリエステルの結晶性が良くなって、成形時における粘着トラブルを少なくすることができ、また成形品に白い斑点（シルバ
20 前記共重合体は、PEI 単独重合体に比べて乾燥にかかる時間が短縮され生産性が向上する。

このようなガスバリアー性ポリエステルを用いて成形された容器は、十分な透明性とガスバリアー性とを有し、しかもガラス製の採血管本体に較べて軽くて丈夫であるため、採血管本体として好適に

25 使用できる。

発明を実施するための形態

本発明のポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を 99 ~ 50 モル% の範囲で含有し、エチレンイソフタレート単位を 1 ~ 50 モル% の範囲で含有し、酸価が 40 eq / t 以下であり、VICAT 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg / mm²、昇温速度 0.83 °C / min の条件で昇温したときの、60 °C における荷重をかけた針の侵入変位が 50 μm 以下であり、後述する方法で求めた酸素透過係数が 2.8 ml · mm / m² · 24 hrs · atm 以下である。

エチレンイソフタレート単位は、ポリエステルにわずかに含まれるだけで所要のガスバリアー性を達成することが可能であるが、少なくとも 1 モル% は含有される必要がある。エチレンイソフタレート単位の配合割合が 1 モル% よりも少なくなると、所要のガスバリアー性が得られなくなる。このエチレンイソフタレート単位の含有率が高くなればなるほど、ポリエステルのガスバリアー性は向上する。しかし、エチレンイソフタレート単位は、耐衝撃性を低下させるうえ、吸湿性を有するため、ポリエステルに含有される割合が多くなり過ぎると、そのポリエステルを用いて容器を成形する際に粘着トラブルが起こりやすくなり、さらに成形品に白い斑点が生じやすくなって外観性に劣ることとなる。従って、本発明においては、ポリエステルに含有されるエチレンイソフタレート単位の含有量は 50 モル% を上限とすることが必要となる。

これに対応して、エチレンテレフタレート単位は、99 ~ 50 モル% の範囲で含有される。このエチレンテレフタレート単位が含有

されることによって、ポリエステルには、所要の成形性が確保され
るとともに、透明性や外観性が確保される。

耐熱性の指標となる酸価は 40 eq/t 以下であることが必要で
ある。これよりも酸価が高くなると、所望の耐熱性が得られず、ポ
5 リエステルで容器を構成したときに、 50°C 位の温度下での輸送中
に変形しやすくなる。同様に耐熱性の指標となる、V I C A T軟化
点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm^2 、
昇温速度 0.83°C/min の条件で昇温したときの、 60°C にお
ける荷重をかけた針の侵入変位は、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが必要
10 である。これよりも侵入変位が大きくなると、同様に所望の耐熱性
が得られず、ポリエステルで形成された容器が 50°C 位の温度下で
の輸送中に変形しやすくなる。

ガスバリアー性の指標となる酸素透過係数は、 $2.8 \text{ ml} \cdot \text{mm}$
 $/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下であることが必要である。これよ
15 りも酸素透過係数が高くなると、採血管本体に適用したときに、必
要量の血液が採取できなかったり、血液が変色したり変質したりし
て所要の検査を行えなくなる。

本発明のポリエステルは、ガスバリアー性や透明性や外観性等を
いっそう確実にするために、エチレンテレフタレート単位 $92 \sim 5$
20 0 モル%、エチレンイソフタレート単位 $8 \sim 50$ モル%からなり、
酸素透過係数が $2.3 \text{ ml} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下
であることが特に好ましい。

本発明のポリエステルを得るための製造方法は、特に限定される
ものではない。例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、およびエチ
25 レングリコールを主たる成分として溶融共重縮合により製造する方

法や、PETとエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体（以下「ET／EI共重合体」と称す。）とを、ターンプラブレNDER等のブレNDERを用いて混合した後、溶融混練機を用いて溶融ブレンドする方法や、PETとET／EI共重合体とを
5 射出成形時に単にブレンドする方法（この方法を「成形ブレンド」もしくは「ドライブレンド」と称す。）等が挙げられる。この中で、成形ブレンドが特に好ましい。

成形ブレンドは、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、およびエチレングリコールを主たる成分として溶融共重縮合して得ら
10 れたET／EI共重合体とPETとを射出成形時にベレットブレンドしてポリエステルを作製するものである。

なお、ET／EI共重合体だけでも本発明のポリエステルの製造することはできる。しかし、得られたポリエステルの透明性やガスバ
15 リヤー性等は良いものの、成形時に粘着トラブル等が起こりやすくなる。このため、成形性を向上させるためには、上述のようにET／EI共重合体とPETとを成形ブレンドさせることが好ましい。

成形ブレンドに際しては、粘着トラブルを解消するために、ET／EI共重合体を完全に乾燥させてからPETと成形ブレンドする必要がある。一般に、PEI単独重合体ベレットを乾燥させるには、
20 50℃程度という低温で1～2週間程度かかり、生産性に劣る。しかし、本発明では、ET／EI共重合体を使用しているため、PEI単独重合体に比べて、ET／EI共重合体の乾燥を60℃位で5日程度に短縮することができ、生産性が高い。

このとき、PETの極限粘度は、0.6～0.9の範囲であるこ
25 とが好ましい。極限粘度が0.6より低いとガスバリアー性容器と

したときの物性が低下し、極限粘度が 0.9 より高いとガスバリアー性容器に成形することが難しくなる。

ET/EI 共重合体を製造する際には、エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位との成分割合が、モル比で ET
5 /EI = 35/65 ~ 5/95 となるようにすることが特に好ましい。エチレンイソフタレート単位が 65 モル%未満であると、エチレンイソフタレート単位を導入するために成形ブレンド時に多くの ET/EI 共重合体の添加量を必要とするため、成形性に劣る。反対にエチレンイソフタレートが 95 モル%を超えると、乾燥効率が
10 悪く、生産性に劣る。

ET/EI 共重合体の極限粘度は、0.6 ~ 0.9 の範囲であることが好ましい。極限粘度が 0.6 より低いとガスバリアー性容器としたときの物性が低下し、極限粘度が 0.9 より高いとガスバリアー性容器を成形することが難しくなる。

15 したがって、本発明によると、酸素透過係数が $2.8 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下であることを確実に達成でき、しかも成形時に粘着トラブルの少ない成形性の良いガスバリアー性ポリエステルが得られることとなる。

本発明のポリエステルでは、真空に減圧された採血管本体が 50
20 °C 位の高温で輸送される際にも熱変形することがないように、その酸価が $40 \text{ eq} / \text{t}$ 以下であることが必要である。詳細には、上述のように酸価が $40 \text{ eq} / \text{t}$ 以下の ET/EI 共重合体と、酸価が $30 \text{ eq} / \text{t}$ 以下の PET とを成形ブレンドすることで、PET と ET/EI 共重合体とを溶融ブレンドしたものに較べて、エチレン
25 テレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのエステル交

換反応が抑制され、かつ熱分解反応が抑制されるため、得られるポリエステルが 40 eq/t 以下に制御される。

このように、特に成形ブレンドを適用して、ポリエステルの酸価を 40 eq/t 以下とすることで、酸末端基（カルボキシル基）の

5 吸湿による耐熱性の低下を防止することが可能となる。

ポリエステルの酸価が 40 eq/t よりも大きい場合は、このポリエステルにより形成される成形体の吸湿が大きくなり、このため耐熱性が低下する。

上述の ET/EI 共重合体の酸価が 40 eq/t よりも大きいか、
10 または PET の酸価が 30 eq/t よりも大きい場合は、エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位とのエステル交換反応が進行しやすくなるので、このポリエステルにより形成される成形体の耐熱性が低下し、好ましくない。

本発明においては、同様に耐熱性の向上を目的として、 VICA
15 T 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm^2 、昇温速度 0.83°C/min の条件で昇温したときの、 60°C における荷重をかけた針の侵入変位が $50 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。これよりも侵入変位が大きいと、高温時の軟化が許容限度を越えていることになり、したがって所要の耐熱性を達成できないことになる。
20

本発明においては、そのポリエステルを用いて、射出成形により、上述の採血管本体などの容器の他に、ゼリー容器やプリン容器などのガスバリアー性を必要とする食品用容器などを形成することができる。その射出成形の際には、公知の手法を採用することができる。

25 ポリエステルからなるこれらの容器は、ガスバリアー性を有し、し

かも外観性が良好で透明性や耐熱性にも優れているため、特に採血管本体として好適に使用することができる。

実施例

- 5 次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

以下に説明する実施例および比較例において、各種物性値の測定は、以下の方法により行われた。

- 10 (1) 極限粘度：フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度 20℃で測定し、 dl/g 単位で算出した。

(2) ガラス転移温度 $[T_g]$ (℃)：示差走査型熱量計（島津製作所社製、DT-40型）を用いて、昇温速度 20℃/分で測定した。

- 15 (3) 酸価 (eq/t)：粉碎した試料 0.150 g を特殊試験管に精秤し、ベンジルアルコールを加えて加熱溶解後、クロロホルムの入ったマイヤーに移し、さらにベンジルアルコールで特殊試験管を加熱洗浄した。その後、洗液を合わせ 1/10 N の KOH ベンジルアルコール溶液で、フェノールレッドを指示薬として滴定した。そして、次式により酸価を求めた。

20
$$\text{酸価} (\text{eq/t}) = (A - B) \times f \times 10^2 / SW$$

ただし、A：本試験 1/10 N の KOH 滴定量 (ml)

B：ブランク試験 1/10 N の KOH 滴定量 (ml)

f：1/10 N の KOH 溶液のファクター

SW：試料重量 (g)

- 25 (4) 酸素透過係数 ($\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs} \cdot \text{atm}$)：

ガスバリアー性の指標となる。東芝機械社製の射出成形機 I S - 1 0 0 E を用いて、長さ 1 5 c m、幅 1 0 c m、厚さ 1 m m のプレート状シートを射出成形して試料とした。そして、A S T M - D - 3 9 8 5 - 8 1 に記載のモコン法に準じて、2 0 ° C × 1 0 0 % R H の条件下で測定した。

(5) 透明度 (%) : (4) で得られた試料について、A S T M - D - 1 0 0 3 に記載の方法に準じて濁度 [ヘイズ] を測定し、以下の式により透明度に換算した。

$$\text{透明度 (\%)} = 1 0 0 - \text{濁度 (\%)}$$

10 (6) 耐衝撃性 (J) : (4) で得られた試料について、J I S - K - 7 2 1 1 に記載の方法に準じた落錘衝撃試験 (荷重 1 k g) により、5 0 % 破壊エネルギー E_{50} (J) を求めた。

(7) 耐熱性 (μ m) : (4) で得られた試料について、東洋精機製作所社製の V I C A T 軟化点測定装置 (H D T S 3 - M H) を用いて、荷重 1 k g / m m ²、昇温速度 0 . 8 3 ° C / m i n の条件で昇温したときの、6 0 ° C における荷重をかけた針の侵入変位 (μ m) を測定することにより求めた。

(8) 外観性 : 東芝機械社製の射出成形機 I S - 1 0 0 E を用いて、外径 1 5 m m、肉厚 1 m m、長さ 1 0 0 m m の採血管本体を 1 0 0 本成形した。その際に、採血管本体に斑点の発生した本数が 1 本以下の場合を ○、2 ~ 4 本の場合を △、5 本以上の場合を × として外観性を評価した。

(9) 減圧保持度 (%) : (8) で得られた採血管本体の内圧を 3 0 0 m m H g の減圧状態とし、この採血管本体をブチルゴム製の栓で密閉した。そして、この減圧状態を利用して、穿孔針を用いて採

血管本体内へ水を吸引した。密栓直後に吸引したときの吸引量を 100%としたうえで、密閉状態で 50℃で 3 か月間保存した後に吸引したときの吸引量の保持率 (%) で評価した。この保持率の値は、ポリエステルを減圧採血管本体として使用したときのガスバリアー性の指標となるもので、採血管は通常血液を採取できるように減圧状態に保っておく必要があり、ガスバリアー性が低いと保存時に空気を吸引してその分だけ減圧度が下がり、必要とする量の血液が採取できなくなる。したがって、減圧保持度の数値が大きいほどガスバリアー性が高いことを意味し、必要とする採血量を採取することができる。

実施例 1

ポリエステルを製造するに際し、まず、ET/EI 共重合体を作製した。すなわち、攪拌機とコンデンサーとアキュムレーターとが取り付けられた内容積 100 リットルのステンレス製反応器に、原材料であるテレフタル酸 39.8 kg とイソフタル酸 3.5 kg とエチレングリコール 16.2 kg とを加え、テレフタル酸とイソフタル酸との成分割合がモル比でテレフタル酸/イソフタル酸 = 92/8 となるようにした。さらに、熱安定剤としてトリエチルホスフェート 9.5 g を入れ、攪拌した。前記混合物を温度 210℃、圧力 2.5 kg/cm² で 2.5 時間反応させた後、常圧で 2 時間反応させ、水を連続的に留去した。

得られた反応物に重縮合触媒としての三酸化アンチモン 26.6 g と熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g とを加え、反応温度を 260℃に上昇させて、窒素雰囲気下で 30 分間維持し

た。次に窒素流通を止め、1時間かけて0.3 mmHgまで減圧し、その状態をさらに2.5時間維持して反応させた後、ストランド状に払い出した。そして冷却、固化した後に切断してペレット状にし、結晶化させた後、150℃で8時間減圧乾燥して、樹脂ペレットを得た。この樹脂ペレットは、極限粘度が0.77、ガラス転移温度が73℃、酸価が36 eq/tであり、エチレンテレフタレート単位92モル%とエチレンイソフタレート単位8モル%を含有するものであった。以下、この樹脂ペレットを「ペレットA」という。

次に極限粘度0.70、酸価28 eq/tのPET樹脂ペレット（ユニチカ社製NEH2030）と、上記の樹脂ペレットAとを、配合割合が重量比で50/50となるように仕込んで、温度270℃、30秒の成形サイクルで成形ブレンドした。

ブレンド物は、エチレンテレフタレート単位/エチレンイソフタレート単位（以下「ET/EI」という。）の割合がモル比で96/4、極限粘度は0.70、ガラス転移温度は75℃、酸価は35 eq/tであった。

このブレンド物によって、上述の供試シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートの酸素透過係数と透明度と耐衝撃性と耐熱性と採血管本体の外観性と減圧保持度とを表1に示す。

表 1

	配合割合 (wt%/wt%)	ガラス転移温度 (°C)	ブレンド成形物						耐衝撃性 E ₅₀ (J)	耐熱性 (μm)	外観性	減圧保持度 (%)
			E T / E I (wt%/wt%)	極限粘度	T _g (°C)	酸価 (eq/t)	酸素透過係数 (m ³ ・mm / m ² ・24hrs・atm)	透明度 (%)				
実施例 1	PET/A=50/50	270	96/4	0.70	75	35	2.6	99	8.6	12	○	88
実施例 2	PET/B=91/9	270	92/8	0.68	74	31	2.4	99	8.1	14	○	90
実施例 3	A/-=100/-	260	92/8	0.72	73	39	2.4	99	8.1	23	○	90
実施例 4	PET/B=88/12	270	89/11	0.68	74	31	2.3	98	7.3	15	○	91
実施例 5	PET/C=77/23	270	85/15	0.69	73	32	2.0	98	5.5	21	○	92
実施例 6	PET/C=69/31	270	80/20	0.71	72	33	1.9	98	3.7	25	○	93
実施例 7	PET/B=72/28	270	75/25	0.68	71	33	1.6	98	2.8	27	○	95
実施例 8	PET/B=45/55	265	50/50	0.72	68	36	1.1	98	1.9	46	○	97
比較例 1	PET/-=100/-	270	100/0	0.66	77	31	2.9	99	9.0	10	○	87
比較例 2	PET/B=23/77	270	30/70	0.73	65	39	0.8	97	0.8	66	△	99
比較例 3	B/-=100/-	220	10/90	0.75	62	42	0.65	96	0.2	89	×	99
比較例 4	PEI/-=100/-	210	0/100	0.83	58	46	0.62	96	0.2	124	×	99
比較例 5	PET/B=72/28	溶解295+270	75/25	0.63	70	45	1.6	98	2.9	96	○	95
比較例 6	D/B=72/28	270	75/25	0.68	71	39	1.6	98	2.8	63	○	95

PET:ポリエチレンテレフタレート (酸価 28eq/t), PEI:ポリエチレンイソフタレート (酸価 42eq/t)

ET/EI:エチレンテレフタレート単位/エチレンイソフタレート単位

A: ET/EI = 92mol%/8mol%の共重合体 (酸価 36eq/t) C: ET/EI = 35mol%/65mol%の共重合体 (酸価 37eq/t)

B: ET/EI = 10mol%/90mol%の共重合体 (酸価 38eq/t), D: ポリエチレンテレフタレート (酸価 35eq/t)

実施例 2

ポリエステルを製造するに際し、まず、実施例 1 とは別の配合割合を有する E T / E I 共重合体を作製した。すなわち、攪拌機とコンデンサーとアキュムレーターとが取り付けられた内容積 100 リットルのステンレス製反応器に、原材料であるテレフタル酸 4.3 kg とイソフタル酸 38.9 kg とエチレングリコール 16.2 kg とを加え、テレフタル酸とイソフタル酸との成分割合が、モル比で、テレフタル酸 / イソフタル酸 = 10 / 90 となるようにした。さらに、熱安定剤としてトリエチルホスフェート 9.5 g を入れ、
10 攪拌した。この混合物を温度 210 °C、圧力 2.5 kg / cm² で 2.5 時間反応させた後、常圧で 2 時間反応させ、水を連続的に留去した。

得られた反応物に重縮合触媒としての三酸化アンチモン 26.6 g と熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g とを加え、
15 反応温度を 260 °C に上昇させて、窒素雰囲気下で 30 分間維持した。次に窒素流通を止め、1 時間かけて 0.3 mm Hg まで減圧しその状態をさらに 3 時間維持して反応させた。その後、ストランド状に払い出し、冷却、固化した後に切断してベレット状にし、60 °C で 5 日間減圧乾燥して樹脂ベレットを得た。この樹脂ベレットの
20 極限粘度は 0.81、ガラス転移温度は 62 °C、酸価は 38 eq / mol であり、エチレンテレフタレート単位 10 モル% とエチレンイソフタレート単位 90 モル% を含有するものであった。以下、この樹脂ベレットを「ベレット B」という。

次に PET 樹脂ベレット（ユニチカ社製 NEH 2030）と、上
25 記の樹脂ベレット B とを、配合割合が重量比で 91 / 9 となるよう

- 17 -

に仕込んで、温度 270℃、30 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。

ブレンド物は、ET/EI の割合がモル比で 92/8、極限粘度は 0.68、ガラス転移温度は 74℃、酸価は 31 eq/t であった。このブレンド物によって、上述の供試シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

実施例 3

10 ポリエステルを樹脂ペレット A のみで構成した。成形温度は 260℃、樹脂ペレット A の ET/EI の割合はモル比で 92/8 であった。この樹脂ペレット A を用いて、温度 260℃でシートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

15

実施例 4

PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH2030）と樹脂ペレット B とを重量比で 88/12 となるように仕込んで、温度 270℃、30 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。ブレンド物の ET
20 /EI の割合はモル比で 89/11 とし、シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

実施例 5

25 ポリエステルを製造するに際し、まず、実施例 1 および実施例 2

とは別の配合割合を有する E T / E I 共重合体を作製した。詳しくは、攪拌機とコンデンサーとアキュムレーターとが取り付けられた内容積 100 リットルのステンレス製反応器に、原材料であるテレフタル酸 15.1 kg とイソフタル酸 28.1 kg とエチレングリコール 16.2 kg とを加え、テレフタル酸とイソフタル酸との成分割合が、モル比で、テレフタル酸 / イソフタル酸 = 35 / 65 となるようにした。さらに、熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g を入れ、攪拌した。前記混合物を温度 210 °C、圧力 2.5 kg / cm² で 2.5 時間反応させた後、常圧で 2 時間反応させ、
10 水を連続的に留去した。

得られた反応物に重縮合触媒としての三酸化アンチモン 26.6 g と熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g とを加えて、反応温度を 260 °C に上昇させて、窒素雰囲気下で 30 分間維持した。次に窒素流通を止め、1 時間かけて 0.3 mm Hg まで減圧し、
15 その状態をさらに 3 時間維持して反応させた。その後、ストランド状に払い出し、冷却、固化した後に切断してペレット状にし、60 °C で 5 日間減圧乾燥して樹脂ペレットを得た。この樹脂ペレットの極限粘度は 0.82、ガラス転移温度は 64 °C、酸価は 37 eq / t であり、エチレンテレフタレート単位 35 モル % とエチレンイソ
20 フタレート単位 65 モル % とを含有するものであった。以下、この樹脂ペレットを「ペレット C」という。

次に PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH 2030）と上記の樹脂ペレット C とを、配合割合が重量比で 77 / 23 となるように仕込んで、温度 270 °C、30 秒の成形サイクルで成形ブレンダー
25 した。そして、ブレンド物の E T / E I の割合をモル比で 85 / 1

5 として、シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

実施例 6

- 5 PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH 2030）と樹脂ペレット C とを、配合割合が重量比で 69 / 31 となるように仕込んで、温度 270℃、30 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。そして、ブレンド物の ET / EI の割合をモル比で 80 / 20 として、シートおよび採血管本体を作製した。

- 10 得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

実施例 7

- PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH 2030）と樹脂ペレット B とを、配合割合が重量比で 72 / 28 となるように仕込んで、
15 温度 270℃、30 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。そしてそれ以外は実施例 2 と同様にし、ブレンド物の ET / EI の割合をモル比で 75 / 25 として、シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

20 実施例 8

- PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH 2030）と樹脂ペレット B とを、配合割合が重量比で 45 / 55 となるように仕込んで、
温度 265℃、30 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。そしてそれ以外は実施例 2 と同様にし、ブレンド物の ET / EI の割合を
25 モル比で 50 / 50 として、シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

実施例 1 ～ 8 のポリエステルは、エチレンテレフタレート単位と、エチレンイソフタレート単位との配合割合や、ポリエステルの酸価
5 や、V I C A T 軟化点測定装置による針の侵入変位や、酸素透過係数を本発明の範囲内としたため、いずれも透明性や外観性や耐衝撃性や耐熱性に優れ、採血管本体として好適に使用できるものであった。また、エチレンテレフタレート単位と、エチレンイソフタレート単位とからポリエステルを作製しているため、低コストで作る可
10 能性があるものを得ることができた。さらに、共重合体を作製するに際し、P E I を作製して P E T と溶融ブレンドさせるのではなく、E T / E I 共重合体を用いているため、純粋な P E I を作製するのには通常は乾燥に 1 ～ 2 週間を要するところ、本発明ではこれを 5 日程度に短縮することができ、生産性が向上した。

15 また、実施例 4 ～ 8 においては、エチレンテレフタレート単位と、エチレンイソフタレート単位との配合割合をさらに好適にしたため、酸素透過係数が小さくなり、ガスバリアー性が向上した。

なお、実施例 3 においては、ポリエステルが E T / E I 共重合体のみで形成されていたが、ペレットが結晶化していたので、このペ
20 レットを高温でしかも短時間で乾燥できた。このため、製品に白い斑点が生じたりすることはなく、透明性や耐衝撃性に優れ、ガスバリアー性にも優れたものであった。また、耐熱性は、同じ E T / E I 組成であるが成形ブレンド法を適用した実施例 2 と比較するとやや劣ったものの、所定の要求を満足するものであった。

比較例 1

ポリエステルをPET樹脂ペレット（ユニチカ社製NEH 2030）のみとして、成形温度270℃でシートおよび採血管を作製した。

- 5 得られたシートおよび採血管の物性を表1に示す。

比較例 2

PET樹脂ペレット（ユニチカ社製NEH 2030）と樹脂ペレットBとを、その配合割合が重量比で23／77となるように仕込み、温度270℃、30秒の成形サイクルで成形ブレンドして、得られたポリエステルにおけるエチレンイソフタレート単位の配合割合がモル比でET／EI＝30／70と本発明の上限よりも多くなるようにした。そしてそれ以外は実施例2と同様にして、シートおよび採血管本体を作製した。

- 15 得られたシートおよび採血管本体の物性を表1に示す。

比較例 3

ポリエステルを樹脂ペレットBのみで構成した。樹脂ペレットBのET／EIの割合はモル比で10／90であった。この樹脂ペレットBを用いて、温度220℃でシートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表1に示す。

比較例 4

- 25 攪拌機とコンデンサーとアキュムレーターとが取り付けられた内

- 22 -

容積 100 リットルのステンレス製反応器に、原材料であるイソフタル酸 43.2 kg とエチレングリコール 16.2 kg と熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g とを入れ、攪拌した。そして、この混合物を温度 210 °C、圧力 2.5 kg/cm² で 2.5 時間反応させた後、常圧で 2 時間反応させ、水を連続的に留去した。

得られた反応器中の反応物に重縮合触媒としての三酸化アンチモン 26.6 g と熱安定剤としてのトリエチルホスフェート 9.5 g とを加えて、反応温度を 260 °C に上昇させて、窒素雰囲気下で 30 分間維持した。次に窒素流通を止め、1 時間かけて 0.3 mmHg まで減圧し、その状態をさらに 3.5 時間維持して反応させた。その後、ストランド状に払い出し、冷却、固化した後に切断してペレット状にし、50 °C で 7 日間減圧乾燥して樹脂ペレットを得た。この PEI 樹脂ペレットの極限粘度は 0.83、ガラス転移温度は 58 °C、酸価は 46 eq/t であった。

この PEI 樹脂ペレットを用いて、温度 210 °C でシートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

20 比較例 5

極限粘度 0.70、酸価 28 eq/t の PET 樹脂ペレット（ユニチカ社製 NEH2030）と、樹脂ペレット B（酸価 38 eq/t）とを、配合比率が重量比で 72/28 となるように配合し、池貝鉄工社製の 2 軸押出機 PCM-30 を用いて温度 295 °C で押し出し、ペレット化した。このペレットを用いて、成形温度 270 °C

でシート及び採血管本体を作成した。ブレンド物の E T / E I の割合はモル比で 7 5 / 2 5 であった。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

5 比較例 6

極限粘度 0 . 7 2、酸価 3 5 e q / t の P E T 樹脂ペレット（ユニチカ社製 N E S - 2 0 4 0。以下、この樹脂ペレットを「ペレット D」という。）と樹脂ペレット B（酸価 3 8 e q / t）とを用いた。そして、ペレット D とペレット B との配合割合が重量比で 7 2 / 2 8 となるように仕込んで、温度 2 7 0 °C、3 0 秒の成形サイクルで成形ブレンドした。そして、それ以外は実施例 7 と同様にし、ブレンド物の E T / E I の割合をモル比で 7 5 / 2 5 として、シートおよび採血管本体を作製した。

得られたシートおよび採血管本体の物性を表 1 に示す。

15

比較例 1 は、P E T のみとしたため、透明度、耐衝撃性、耐熱性、外観性には優れていたものの、酸素透過係数は 2 . 8 m l · m m / m² · 2 4 h r s · a t m よりも高くなり、したがって減圧保持度が低下し、採血管として好適に使用できるガスバリアー性を有するものではなかった。

20

比較例 2 は、エチレンイソフタレート単位の配合割合が本発明の範囲よりも高かったため、ガスバリアー性には優れているものの、透明性や外観性や耐衝撃性や耐熱性に劣るものであった。

比較例 3 は、E T / E I 共重合体のみとしたうえに、エチレンイソフタレート単位の配合割合が本発明の範囲よりも高かったため、

25

透明性や耐衝撃性や耐熱性が低下し、成形品には白い斑点が生じて外観性が悪くなった。また、共重合体の作製時およびシートや採血管本体の成形時には乾燥に時間がかかり、生産性にも劣るものであった。

- 5 比較例 4 は、P E I のみとしたため、比較例 3 と同様に透明性や外観性や耐衝撃性や耐熱性に劣り、P E I の作製時および成形時における乾燥に時間がかかり、生産性がさらに低下した。

- 比較例 5 は、ペレットを溶融ブレンドした後に成形したため、シート
の酸価が本発明の範囲よりも高くなった。このため、ガスバ
10 ヤー性、透明性、耐衝撃性には優れているものの、耐熱性に劣るものであった。

比較例 6 は、P E T の酸価が本発明の範囲よりも高かったために、ガスバ
リヤー性、透明性、耐衝撃性にはすぐれているものの、耐熱
性にやや劣るものであった。

15

産業上の利用可能性

以上のように本発明のポリエステルは、ガスバリヤー性容器に適する。本発明のポリエステルは、採血管本体として特に好適に使用できる。

- 25 -

請 求 の 範 囲

1. ポリエステルであって、エチレンテレフタレート単位 99 ~ 50 モル%と、エチレンイソフタレート単位 1 ~ 50 モル%とからなり、酸価が 40 eq/t 以下であり、V I C A T 軟化点測定装置を用いて、厚さ 1 mm の試料を、荷重 1 kg/mm^2 、昇温速度 $0.83 \text{ }^\circ\text{C/min}$ の条件で昇温したときの、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ における荷重をかけた針の侵入変位が $50 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、酸素透過係数が $2.8 \text{ ml}\cdot\text{mm/m}^2\cdot24 \text{ hrs}\cdot\text{atm}$ 以下であることを特徴とする。
- 10
2. クレーム 1 のポリエステルを製造するための方法であって、酸価が 30 eq/t 以下のポリエチレンテレフタレートと、酸価が 40 eq/t 以下のエチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体とを成形ブレンドすることを特徴とする。
- 15
3. クレーム 1 のポリエステルにて形成されたことを特徴とするガスバリアー性容器。
4. クレーム 3 のガスバリアー性容器であって、採血管であること
- 20 を特徴とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08G63/183, 63/78, A61B5/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08G63/00-91, A61B5/14, A61J1/00-22 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-237969, A (K.K. Sanyosha), 23 October, 1991 (23. 10. 91), Claims ; Example 1 & KR, 9201866, B & KR, 9304368, B	1, 3, 4
X	JP, 4-293920, A (Teijin Ltd.), 19 October, 1992 (19. 10. 92), Claims ; Examples (Family: none)	1, 2
X	JP, 61-66716, A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 5 April, 1986 (05. 04. 86), Claims ; Examples & EP, 174265, A1 & CN, 8505698, A & KR, 9302416, B1	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 August, 1998 (24. 08. 98)		Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 59-64658, A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 12 April, 1984 (12. 04. 84), Claims ; Examples & EP, 105826, A1 & BR, 8304560, A & ZA, 8306269, A & US, 4551368, A & DE, 3370163, G & CA, 1242823, A	1, 3
A	JP, 2-45040, A (Terumo Corp.), 15 February, 1990 (15. 02. 90), Claims ; page 2, upper left column, lines 7 to 10 & EP, 353710, A1 & AU, 8939214, A & US, 4985026, A & KR, 9200734, B1 & DE, 68914743, E & CA, 1334272, C	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02520

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl^o C08G63/183, 63/78, A61B5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl^o C08G63/00-91, A61B5/14, A61J1/00-22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994年-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996年-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-237969, A (株式会社三養社), 23. 10月. 1991 (23. 10. 91), 特許請求の範囲, 実施例1 &KR, 9201866, B &KR, 9304368, B	1, 3, 4
X	J P, 4-293920, A (帝人株式会社), 19. 10月. 1992 (19. 10. 92), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2
X	J P, 61-66716, A (ザ・グツドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー), 5. 4月. 1986 (05. 04. 86), 特許請求の範囲, 実施例 &EP, 174265, A1 &CN, 8505698, A &KR, 9302416, B1	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

印

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 59-64658, A (ザ・グツドイアー・タイヤ・アンド・ラバー・コンパニー), 12. 4月. 1984 (12. 04. 84), 特許請求の範囲, 実施例 & EP, 105826, A1 & BR, 8304560, A & ZA, 8306269, A & US, 4551368, A & DE, 3370163, G & CA, 1242823, A	1, 3
A	J P, 2-45040, A (テルモ株式会社), 15. 2月. 1990 (15. 02. 90), 特許請求の範囲, 2頁左上欄7-10行 & EP, 353710, A1 & AU, 8939214, A & US, 4985026, A & KR, 9200734, B1 & DE, 68914743, E & CA, 1334272, C	1-4